

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A)

(11) Japanese Patent Application Laid-Open No. 2001-228616

(P2001-228616A)

Japanese Patent Laid-Open Date: August 24, 2001

Identification No.

Theme code (reference)

Request for Examination: Not requested

Number of Claims 15

(Total 12 pages)

Patent Application No. 2000-38866

Patent Application Date: February 16, 2000

Applicant: Mitsubishi Electric Corporation, 2-3, Marunouchi 2-Chome,

Chiyoda-ku, Tokyo

Applicant: RYODEN SEMICONDUCTOR SYSTEM ENGINEERING, 1,

Hashihara 4-Chome, Itami-shi, Hyogo-ken

Inventor: Mikihiro TANAKA, c/o RYODEN SEMICONDUCTOR SYSTEM

ENGINEERING, 1, Hashihara 4-Chome, Itami-shi, Hyogo-ken

Agent: Patent Attorney Mamoru TAKADA (and three attorneys)

[Title of the Invention] Fine pattern forming material and manufacturing method of semiconductor device using the same

[Abstract of the Disclosure]

[Problem] In forming a resist pattern utilizing a light exposure, there is a limit of miniaturization achieved by a wavelength, and thus there is a need to overcome such limit of miniaturization.

[Means for Solving the Problem] On an underlying resist pattern capable of generating an acid, a framing material which cross-links when acid is received is covered. To the framing material, a prescribed amount of weak acid or a compound which generates an acid by thermal decomposition is added. By adding heat, the acid from the underlying resist pattern moves into the framing material, the cross-linked layer created at the interface is formed as the cover layer of the underlying resist pattern, and thereby thickening the resist pattern. Thus, the diameters of the holes formed in the resist and the pitch between the patterns are reduced.

[Claims]

[Claim 1] A fine pattern forming material comprising:

a prescribed amount of weak acid; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and
- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern

which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[Claim 2] A fine pattern forming material comprising:

a prescribed amount of weak acid; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and
- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[Claim 3] A fine pattern forming material comprising:

a prescribed amount of weak acid; and

a mixture of one or more of water-soluble resins and one or more of

water soluble cross-linking agents;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[Claim 4] A fine pattern forming material according to any one of Claims 1 to 3, wherein the weak acid has a PH of 3 or more and used in a suitable amount.

[Claim 5] A fine pattern forming material according to any one of Claims 1 to 4, wherein the weak acid is one of a) an alkylcarboxylic acid such as acetic acid and b) an aromatic carboxylic acid such as benzoic acid.

[Claim 6] A fine pattern forming material comprising:

a compound generating acid by heat decomposition; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and
- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film

at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[Claim 7] A fine pattern forming material comprising:

a compound generating acid by heat decomposition; and one of:

- a) a one of water-soluble cross-linking agent;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble cross-linking agent; and
- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble cross-linking agent;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[Claim 8] A fine pattern forming material comprising:

a compound generating acid by heat decomposition; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and

c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[Claim 9] A fine pattern forming material according to any one of Claims 6 to 8, wherein the compound generating acid by heat decomposition is suitably used with a diazonium salt having a counter anion.

[Claim 10] A fine pattern forming material according to Claim 9, wherein the counter acid is one of a) an alkylsulfone acid and (b) an aromatic sulfone.

[Claim 11] A fine pattern forming material comprising:

a prescribed amount of weak acid;

a water-soluble polymer having an ethylene structure in a principle chain; and

a cross-linking agent having an alkoxymethyleneamino group that generates cross-linking reaction under a an acid catalyst;

the fine pattern forming material is dissolved with a mixed solvent consisting of pure water and water-soluble organic solvent mixed with pure water and forms

a cross-linked film by an acid.

[Claim 12] A fine pattern forming material comprising:

a compound generating acid by heat decomposition;

a water-soluble polymer having an ethylene structure in a principle chain; and

an cross-linking agent having an alkoxymethyleneamino group that generates cross-linking reaction under a an acid catalyst;

the fine pattern forming material is dissolved with a mixed solvent consisting of pure water and water-soluble organic solvent mixed with pure water and forms a cross-linked film by an acid.

[Claim 13] A fine pattern forming material according to one of Claim 11 and Claim 12, wherein the water-soluble polymer is selected from polyvinyl acetal, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, polyethylene oxide, polyvinylamine, polyacrylic acid and polyacrylamide and is used either alone or in combination.

[Claim 14] A fine pattern forming material according to one of Claim 11 and Claim 12, wherein the cross-linking agent has an alkoxymethyleneamino group consisting of a melamine derivative and urea derivative, both of which are used either alone or in combination.

[Claim 15] A method for manufacturing semiconductor device comprising:

a step for forming a first resist pattern capable of providing an acid to a semiconductor substrate by a first resist;

a step for forming a second layer on the first resist pattern by using any one of the fine pattern forming material according to any one of Claim 1 to 14;

a step for forming a cross-linked film at portions which contact the first resist pattern of the second resist pattern by an acid provided from the first resist pattern;

a step for forming a second resist pattern by burbling a non cross-linked portions of the second layer; and

a step for etching the semiconductor substrate and the second resist pattern formed as a mask.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a material used in the process of manufacturing semiconductors which enables forming of a resist patterns reduced in pitch between the resist patterns, and the size (or diameter) of openings formed in the resist, a method of forming a fine pitch resist patterns, and a method of manufacturing a semiconductor device using the resist patterns; and to a semiconductor device manufactured by the method.

[0002]

[Description of the Related Art] Concurrent with the higher degree of integration of semiconductor devices becomes the trend, the wiring and the pitch between the resist patterns are required to be reduced in the



manufacturing process of the semiconductors. In general, forming of fine pattern begins with forming of resist patterns using photolithographic techniques which utilizes a resist pattern formed as a mask, in forming various underlying thin films. For this reason, photolithography is very important in the forming of fine patterns. Photolithographic techniques constitutes resist coating, mask alignment, light exposure, and development. In terms of forming fine resist patterns, there is a limit in the wavelengths adoptable as a light source in the light exposure. Moreover, since the conventional lithographic process has difficulty in controlling the etching resistance of the resist, it is impossible to control the shape of the surfaces such as by roughning sidewalls after being etched.

[0003] As described above, in the case of the conventional photolithographic techniques, the forming of fine patterns employed in semiconductors was conducted solely by etching the resist patterns formed by resist coating, light exposure, and developing. In most cases, the size of the pattern formed by such method is determined by resist performance, wavelength of light used for light exposure and conditions of light illuminance of the light source. There was no method available to further carry out framing of the pattern in order to obtain fine patterns. Therefore, onto a semiconductor substrate, a limit in forming the first resist pattern was hence the limit of fine pattern forming.

[0004] In order to overcome the above-described problems, the present inventors reached, in their preceding invention, a technique disclosed in

Japanese Patent Laid-Open No. 10-73927. According to this technique, a first resist pattern is coated with a resist which was prepared separately, cross-linked, and developed to obtain cross-linked film. Consequently, since this cross-linked film adheres onto an interface of the resist pattern, the pitch between the patterns, the diameters of openings are all reduced. Thus it is now possible to form a fine resist pattern which exceeds the limit of fineness formed on the first resist pattern.

[0005]

[Problems that the Invention is to Solve] It was, however, confirmed that defective patterns for instance, such as opening failures and the like may generate when the acid component highly concentrates in the air of a clean room during the process. The present invention is intended to further innovate the conventional techniques to overcome the problems. The objective of the present invention is therefore to prevent pattern defects such as opening failure to generate without being affected by the condition of acid components in the air of the clean room where the process is carried out, to provide material for forming fine patterns, and the method for forming fine patterns free of irregularities in the size of openings caused by partial increase in the thickness (framed amount) of a cross-linked film.

[0006]

[Means for Solving the Problems] A fine pattern forming material according to Claim 1 comprises a fine pattern forming material comprising:

a prescribed amount of weak acid; and one of:

- d) a one of water-soluble resins;
- e) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and
- f) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

It is dissolved in water or a mixed solvent of water and a water-soluble organic solvent; is formed on a first resist pattern capable of supplying an acid; causes, by the acid from the first resist pattern, a cross-linking reaction along a portion to be brought into contact with the first resist pattern, thereby forming a cross-linked film; and is removed, at the non-cross-linked portion of the material, by using water or a mixed solvent of water and a water-soluble organic solvent as a developer.

[0007] A fine pattern forming material according to Claim 2 comprises;

a prescribed amount of weak acid; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and

c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[0008] A fine pattern forming material according to Claim 3 comprises;

a prescribed amount of weak acid; and

a mixture of one or more of water-soluble resins and one or more of water soluble cross-linking agents;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[0009] A fine pattern forming material according to Claim 4 comprises:

A fine pattern forming material according to any one of Claims 1 to 3, wherein

the weak acid has a PH of 3 or more and used in a suitable amount.

[0010] A fine pattern forming material according to Claim 5 comprises:

a fine pattern forming material, wherein the weak acid is one of a) an alkylcarboxylic acid such as acetic acid and b) an aromatic carboxylic acid such as benzoic acid according to any one of Claims 1 to 4.

[0011] A fine pattern forming material according to Claim 6 comprises;

a compound generating acid by heat decomposition; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and
- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[0012] A fine pattern forming material according to Claim 7 comprises:

a compound generating acid by heat decomposition; and one of:

- a) a one of water-soluble cross-linking agent;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble cross-linking

agent; and

- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble cross-linking agent;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed solvent consisting of water and water-soluble resins.

[0013] A fine pattern forming material according to Claim 8 comprises:

a compound generating acid by heat decomposition; and one of:

- a) a one of water-soluble resins;
- b) a mixture of two or more of the water-soluble resins; and
- c) a copolymer consisting two or more of the water-soluble resins;

the fine pattern forming material is formed on a first resist pattern which provides an acid and dissolves a mixed solvent consisting of water and water-soluble organic solvent mixed with water and forms a cross-linked film at portions which contacts the first resist pattern utilizing a cross-linking reaction by an acid provided from the first resist and removes a non cross-linked portions by a developer defined with one of water and a mixed

solvent consisting of water and water-soluble resins.

[0014] A fine pattern forming material according to Claim 9 comprises:

a fine pattern forming material, wherein the compound generating acid by heat decomposition is suitably used with a diazonium salt having a counter anion according to any one of Claims 6 to 8.

[0015] A fine pattern forming material according to Claim 10 comprises:

a fine pattern forming material, wherein the counter acid is one of a) an alkylsulfone acid and (b) an aromatic sulfone according to Claim 9.

[0016] A fine pattern forming material according to Claim 11 comprises:

a prescribed amount of weak acid;

a water-soluble polymer having an ethylene structure in a principle chain; and

a cross-linking agent having an alkoxymethyleneamino group that generates cross-linking reaction under an acid catalyst;

the fine pattern forming material is dissolved with a mixed solvent consisting of pure water and water-soluble organic solvent mixed with pure water and forms a cross-linked film by an acid.

[0017] A fine pattern forming material according to Claim 12 comprises:

a compound generating acid by heat decomposition;

a water-soluble polymer having an ethylene structure in a principle chain; and

an cross-linking agent having an alkoxymethyleneamino group that

generates cross-linking reaction under a an acid catalyst;

the fine pattern forming material is dissolved with a mixed solvent consisting of pure water and water-soluble organic solvent mixed with pure water and forms a cross-linked film by an acid.

[0018] A fine pattern forming material according to Claim 13 comprises:

A fine pattern forming material according to one of Claim 11 and Claim 12, wherein the water-soluble polymer is selected from polyvinyl acetal, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, polyethylene oxide, polyvinylamine, polyacrylic acid and polyacrylamide and is used either alone or in combination.

[0019] A fine pattern forming material according to Claim 14 comprises:

a fine pattern forming material according to one of Claim 11 and Claim 12, wherein the cross-linking agent has an alkoxymethyleneamino group consisting of a melamine derivative and urea derivative, both of which are used either alone or in combination.

[0020] A method for manufacturing semiconductor device comprises:

a step for forming a first resist pattern capable of providing an acid to a semiconductor substrate by a first resist;

a step for forming a second layer on the first resist pattern by using any one of the fine pattern forming material according to any one of Claim 1 to 15;

a step for forming a cross-linked film at portions which contact the first resist pattern of the second resist pattern by an acid provided from the first



resist pattern;

a step for forming a second resist pattern by bubbling a non cross-linked portions of the second layer; and

a step for etching the semiconductor substrate and the second resist pattern formed as a mask.

[0021]

[Description of the Preferred Embodiments] Embodiment 1: FIG. 1 shows examples of mask patterns for forming fine resist patterns, in which FIG. 1(a) shows a mask pattern 100 of minute holes, FIG. 1(b) shows a mask pattern 200 of fine spaces, and FIG. 1(c) shows pattern 300 remained alone; FIG. 2 shows a process flow chart explaining the process for forming fine resist patterns as described in Embodiment 1 of the present invention.

[0022] First, with reference to FIGS. 1 and 2, a process of forming finely separated resist patterns based on this Embodiment as well as a manufacturing method of a semiconductor device using the patterns will be described. As shown in FIG. 2(a), a first resist 1 is applied to a semiconductor substrate (semiconductor wafer) 3 (to give a thickness of about 0.7 to 1.0  $\mu\text{m}$ ). Here, various materials and methods may be used respectively for the material of the first resist film 1 and the acid supplying mechanism, of which the details will be described hereinafter. This first resist film 1 is applied to the semiconductor substrate 3 by spin coating or the like, followed by prebaking (heating of about 1 minute at 70 to 110°C), whereby a solvent is evaporated from the first resist 1.

[0023] In order to form first resist patterns (under layer resist patterns), a light source corresponding to the wavelength sensitivity of the first resist such as g rays, i rays, Deep-UV, KrF excimer, ArF excimer, EB (electron beams), or X-ray and the like are used, and projection and exposure was carried out using a mask comprised by a pattern as shown in Fig. 1.

[0024] After exposure of the first resist 1 to light, PEB (post exposure bake) is conducted (for example, at PEB temperature of 50 to 130°C) to improve the resolution of the resist 1. The procedure then moves on to development with around 0.05 to 3.0 wt.% alkali aqueous solution such as TMAH (tetramethylammonium hydroxide). FIG. 2(b) shows a first resist pattern 1a (underlying resist pattern) formed by the aforementioned method.

[0025] The post developing bake may be conducted after the development as necessary (for example, at baking temperature of 60 to 120°C for about 60 seconds). Since this post development bake affects the subsequent mixing reaction, it is desired that temperature be set properly in consideration of the first resist or second resist material. The steps so far described are, except for using the first resist 1 capable of providing an acid, the same as the forming of resist patterns employed in the general resist process.

[0026] Next, as illustrated in FIG. 2(c), a second layer 2 is coated on the semiconductor substrate 3 by using a fine pattern forming material comprising, as the main component, a material containing a cross-linkable material which cross-links by a presence of an acid and soluble to a solvent which does not

dissolve the resist 1 shown in Fig. 1. The material (fine -pattern forming material) of this second layer 2 will be described hereinafter in detail. There is no particular limit to the coating method of the second layer 2 as long as uniform coating over the first resist pattern 1a is performed. Other methods such as spray coating, roll coating or dipping in a solution of the material of the second layer are also adoptable. The second layer 2 coated on the substrate is then pre-baked as necessary (for example, at 85°C for about 60 seconds).

[0027] As shown in FIG. 2(d), the first resist pattern 1a formed on the semiconductor substrate and the second layer 2 formed on the first resist pattern are heated (referred as mixing-and-baking "MB", as necessary, The temperature may be determined at about 85 to 150°C). The heating temperature enables the first resist pattern 1a to promote diffusion of the acid to be supplied in the second layer 2, and causes cross-linking reaction on the interface between the second layer 2 and the first resist pattern 1a. In this case, the temperature for mixing-and-baking is carried out, for example, at 85 to 150°C for 60 to 120 seconds. Considering the nature of the resist material to be employed, or thickness required in a reactive layer, the most suitable condition is determined. As a result of the cross-linking reaction caused by the mixing-and-baking, a cross-linked layer 4 is formed in the second layer 2 in a state to cover the first resist pattern 1a.

[0028] As shown in FIG. 2(e), by using water or alkali solution such as TMAH and the like as developer, the second layer 2 is removed by developing, and

forms the second resist pattern 2a. The above-described treatments allow reduction of the hole diameter of the hole patterns or the pitch between the line patterns, or to obtain resist patterns having large isolated patterns.

[0029] Next, the materials for the first resist 1 and a method for supplying an acid will be described. The first example is effective when a very small amount of an acid remained during the process may be applied to the first resist.

Particularly, the example may include transporting the remained acid without adding an acid or an acid generating material by means of heating and the like.

[0030] The second example may contain a very small amount of an acid substance inside the material of the first resist. In this case, acid does not need to be generated by a light exposure since the resist itself is made to contain an acid. The resist patterns are cross-linked by diffusing the acid under heat. In this case, low-molecular-weight acids such as carboxylic acids are preferred, however, the acid is not limited as long as it is capable of being mixed with a resist solution.

[0031] The third example presents a structure which allows internal generation of an acid by appropriate heating. In this case, cross-linking reaction is achieved only by heating.

[0032] The fourth example is to generate an acid by exposure to light instead of heat. For example, in a chemically amplified resist, light, electron beams, X-ray, or the like cause generating reaction. The material of the first resist 1 utilizes the amplified reaction induced by the thus generated acid catalyst. In

this case, by exposure to light after coating of the second resist 2, an acid may generate in the first resist pattern. According to this method of exposure, with the use of an appropriate exposure mask, it is possible to form an exposed portion and a non-exposed portion by selective exposure of the first resist pattern to light, and to form the cross-linked portion and non-cross-linked portion. This selective exposure can be carried out by irradiation of electron beams.

[0033] The fifth example performs surface treatment with acid liquid or acid gas, and then to cross-link the material by diffusing acid by heating during the subsequent process.

[0034] The material for the first resist may include either a positive or negative resist as long as it is capable of supplying an acid. Specific examples include positive resists made of a mixture of a novolac resin and a naphthoquinone azide sensitizer. A chemically amplified resist adopting an acid generating structure is also suitable as the material.

[0035] A description will next move on to the material (the component of fine pattern materials) adoptable as the second layer 2. As the main component of the material for the second layer 2, cross-linked water-soluble resins may be used either alone or in combination of two or more. Also, water-soluble cross-linking agents may be used either alone or in combination of two or more. Furthermore, a mixture of the water-soluble resin and the water-soluble cross-linking agent may be used. In the present invention, a suitable amount

of a weak acid is added to the main component of the material. The objective to add a proper amount of weak acid is to prevent the possibilities of generating pattern defects and abnormalities in framing (anomalously in formative film thickness of cross-linked film), due to the fact that the second layer is negatively affected by the surrounding atmosphere, that is, the acid compounded in the air of a clean room. It is therefore for the purpose of improving environmental tolerance. Addition of a weak acid is considered to have the following effect. Usually, an acid, fed newly from the air, does not easily adsorb to a film having a pH on the acid side. This occurs because the concentration on the film side reaches equilibrium compared with the concentration of an acid drifting in the air, disturbing dissolution of a new acid.

[0036] An acid to be added to the material of the second layer 2 is preferably a weak acid of pH 3 or greater. Such an acid is used in a prescribed amount. An acid as weak as possible is preferred. The concentration of acid is preferably set so that the material of the second layer itself does not cause a cross-linking reaction at normal temperatures. For example, the concentration of the whole material of the second layer is set at about 500 ppm, which makes it possible to maintain storage stability of the material. Specific examples of the acid to be added to the material of the second layer 2 include one or both of an alkylcarboxylic acid such as acetic acid, and an aromatic carboxylic acid such as benzoic acid is (are) preferred.

[0037] The aforementioned material (fine pattern forming material) for the

second layer 2 is dissolved in water (for instance , pure water) or a mixed solvent of water (for instance, pure water) and a water-soluble organic solvent. The material for the second layer 2 is formed on the first resist pattern that supplies an acid. By the acid supplied from the first resist pattern, the material forms cross-linked films at the parts contacted with the aforementioned first resist pattern by the acid from the first resist patterns. The non-cross-linked portion is removed using water or a mixed solvent of water and a water-soluble organic solvent as a developer. When the material of the second layer 2 has the above-described mixture as the main component, the rate of component mixing is not limited, and may be appropriately determined from the viewpoints of achieving optimum performance of the material of the first resist or the reaction conditions.

[0038] The specific examples of the effectively employed water-soluble resin composition to be used for the material of the second layer 2 include polyacrylic acid, polyacrylamide, polyvinyl acetals, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, polyethylene oxide, styrene-maleic acid copolymer, polyvinylamine resins, polyallylamine, oxazoline-containing water-soluble resins, water-soluble melamine resins, water-soluble urea resins, alkyd resins and sulfoneamide resins as shown in FIG. 3 . No particular limitation is imposed as long as they cause a cross-linking reaction in the presence of an acid component. Whether or not used alone or in combination, the aforementioned water-soluble resin compositions are in effect.

[0039] These water-soluble resins may be used either solely or in combination of two or more, depending on the scale of the reaction with the substrate offirst resist 1 or reaction conditions. These water-soluble resins may be used in the form of a salt such as hydrochloride in order to improve water solubility.

[0040] Specific examples of the water-soluble crosslinking agent applicable to the material of the second layer 2 includes, urea shown on the Figure 4,, alkoxymethylene ureas, N-alkoxymethylene ureas, ethylene urea and ethylene urea carboxylates, melamine and alkoxymethylene melamines and amino-based crosslinking agents such as benzoguanamine and glycoluril. The water-soluble crosslinking agent is not limited to amino-based cross-linking agents. No particular limitation is imposed on them as long as they are water-soluble cross-linking agents causing crosslinking through use of an acid.

[0041] Specific water-soluble resist material employed as the material of the second layer 2 also includes, the mutually mixed the aforementioned pure or compounded water-soluble resin into the aforementioned pure or compounded water-soluble crosslinking agent. More specific examples of the material for the second layer 2 include a mixture of a polyvinyl acetal resin used as the water-soluble resin composition and methoxy-methylol-melamine or ethylene urea used as the water-soluble crosslinking agent. In this case, the conservation stability of compounded solvent stands excellent because of the high water solubility of mixed solution. There is no particular limitation imposed on the material of the second layer as long as it is water-soluble or



soluble in a water-soluble solvent which does not dissolve therein the first resist pattern and at the same time, it is a cross-linking reaction in the presence of an acid component.

[0042] As aforementioned, a cross-linking reaction may be induced solely by heating without conducting acid generation by re-exposure of the first resist pattern 1a. In this case, it is desired to select a suitable material having high reactivity as the examples of the material of the second layer 2 and perform appropriate heating (e.g., at a temperature of 85 to 150°C). Specific examples of the effective materials for the second layer 2 include a mixture of a polyvinyl acetal resin and ethylene urea, a mixture of polyvinyl alcohol and ethylene urea. A water-soluble material composition mixed with the aforementioned materials at a suitable rate is also effective.

[0043] The above-described fine pattern forming material may be explained hereinafter from different aspect. As a preferred example, the fine pattern forming material has, as two main components, a water-soluble resin having an ethylene structure in the main chain and an alkoxymethyleneamino-containing crosslinking agent that causes a cross-linking reaction in the presence of an acid. It is obtained by adding a prescribed amount of a weak acid to the two main components. It is soluble in pure water or a mixed solvent of pure water and a water-soluble organic solvent and when supplied with an acid, forms a cross-linked film.

[0044] Other preferred examples include a fine pattern forming material

which has, as two main components, a water-soluble polymer having an ethylene structure in the main chain and an alkoxymethyleneamino-containing crosslinking agent causing a cross-linking reaction in the presence of an acid. It is obtained by adding a compound capable of generating an acid by thermal decomposition to the two main components. It is soluble in pure water or a mixed solvent of pure water and a water-soluble organic solvent and when supplied with an acid, forms a cross-linked film.

[0045] In the above-described case, examples of the water-soluble polymer include polyvinyl acetals, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, polyethylene oxide, polyvinylamine, polyacrylic acid and polyacrylamide. They may be used solely or in combination of two or more. The examples of crosslinking agent include either single or combined alkoxymethyleneamino-containing agents having a melamine derivative or urea derivative

[0046] A plasticizer such as ethylene glycol, glycerin or triethylene glycol may be added to the material of the second layer 2 as an additive. It is also possible to add a water-soluble surfactant such as "Florad" (trade name; produced by 3M) or "Nonipole" (trade name; produced by Sanyo Chemical) to the second layer in order to improve its film forming property.

[0047] Next, a solvent used for the material (fine pattern forming material) of the second layer 2 is described. The appropriate solvent that may be used for the material of the second layer 2 include water (e.g., pure water) or a mixed

solvent of water (e.g., pure water) and a water-soluble organic solvent. The solvent applied to the material of the second layer 2 needs to meet the requirement of: undissolving the first resist patterns 1a and sufficiently dissolves a water-soluble material. Solvents satisfying these requirements can be used without particular restriction. Specific examples of the solvent for the material of the second layer 2 include water (preferably, pure water), a mixed solvent of water and an alcohol solvent such as IPA and a mixed solvent of water and a water-soluble organic solvent such as N-methylpyrrolidone.

[0048] The solvent to be mixed with water is not limited as long as it is water soluble. Examples of such solvents include alcohols such as ethanol, methanol and isopropyl alcohol,  $\gamma$ -butyrolactone and acetone. The solvent may be mixed considering the solubility of the material used in the second layer 2 and insolubility of the first resist pattern 1a.

[0049] The specific example of Embodiment 1 will next be described.

Example 1: 200 ppm of acetic acid fine pattern was added to the material (fine-pattern forming material) of the second layer 2 as described above. The process of above-described cross-linked-film forming was conducted by using this acid-added material when the sulfuric acid concentration in the air of the clean room was determined at 50 ppb. 2000 pieces had defective openings when the conventional acid-free material was used, while no defective opening occurred when the acid-added material was employed. Thus, this example makes it possible to obtain a relaxed material hardly influenced by the acid

concentration in the air. In the other words, with the acid-added material, it is possible to suppress acid deposition to the material of the second layer 2, thereby preventing pattern defects and abnormal opening size.

[0050] Example 2: Material A was prepared by adding 200 ppm of acetic acid to the material of the second layer 2. As a comparative material therewith, Material B was prepared by adding 1000 ppm of sulfuric acid to the material of the second layer 2. Material A maintained its performance even after 90 days of preparation, while Material B became impractical for use due to the fact that the liquid itself became turbid and that the cross-linking reaction in Material B further progressed. Thus, present invention makes it possible to prepare a material hardly influenced by the acid concentration in the air. Adding a sufficient amount of a weak acid makes it possible to obtain a more stable resist material. In other words, the present invention makes it possible to suppress acid deposition onto the material for the second layer 2, thereby preventing pattern defects and irregular opening size. Moreover, with the acid pH3 or more, drop in stability of the material was successfully prevented even when an acid is added to a resist material.

[0051] Embodiment 2: Embodiment 2 of the present invention will be described as follows. This Embodiment 2 relates to a material which constitutes a second resist. The process flow of a cross-linked film is similar to that described in Embodiment 1. In this Embodiment 2, the main component of the material (fine-pattern forming material) for the second layer 2 is similar to that described

in Embodiment 1. A compound generating an acid by thermal decomposition is added to the material serving as the main component. Accordingly, the compound to be added to the second layer 2 is generated by thermal decomposition and storage stability at normal temperatures is hence maintained. The purpose of adding the appropriate amount of compound is to prevent the possibilities of defective pattern forming and abnormal framing (abnormalities in thickness of cross-linking film) due to acid contained in the surrounding atmosphere, that is the air in the clean room during the process.

[0052] Preferable examples of compounds generating an acid by heat include diazonium salts which have counter anions that generate an acid. Examples of the diazonium salts are shown in FIG. 5. Preferable examples of a counter anion for such a compound generating an acid by heat include either or both of an alkylsulfonic acid-based anion and an aromatic sulfonic acid-based anion.

[0053] Adding such a compound makes it possible to suppress acid deposition onto the material of the second layer 2 itself, thereby preventing pattern defects and abnormal opening size. Even if an acid is added, material stability is still maintained. Until the heating step, no acid is generated in the process flow in which a cross-linked film is formed. Therefore, it attributes to more selections and concentration of acid to be added, because there is no need to take into account the adverse effect on conservation at normal temperatures.

[0054] The specific example of Embodiment 2 are as follows;

Example 1: Material of the second layer 2 (fine-pattern forming material) like

the one described Embodiment 1 was prepared. Then, Material A, to which the compound generating acid by heat is added according to these embodiments, was prepared. As a comparative material, Material B, in which an acid is added to the second layer 2, was prepared. Material A maintained its performance even 90 days after preparation, while Material B became impractical due to the fact that the liquid itself became turbid and that the cross-linking reaction in Material B progressed further than it was originally anticipated. Thus, the material that is strong in acid concentration in the air was successfully obtained. In addition, the material is stable even when the compound generating acid by heat was added.

[0055] A method of forming finely separated resist patterns on a semiconductor substrate 3 was so far described in detail. Depending on the manufacturing process of a semiconductor device, the fine separated resist patterns according to the present invention are formed not only over the semiconductor substrate 3, but also over an insulating layer such as silicone oxide film or a conductor layer such as polysilicone film. In the present invention, the formation of fine separated resist patterns is not restricted by the base film and it is applicable to any case as long as a base material is able to form resist patterns thereon. Generally, such underlying materials will hereinafter be called "semiconductor base."

[0056] Using the fine separated resist patterns as a mask, in the present invention, a semiconductor device is manufactured by etching basic materials

of semiconductor such as underlying semiconductor substrate or thin films, and forming fine space or fine holes.

[0057] The present invention includes, the following inventions in addition to those defined by claims. The water-soluble resin cited on Claim 1 or 6 covers fine pattern a forming material which consists one or more of mixture, or which have main component is salt, among polyacryl acid, polyvinyl acetals, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, polyethyleneimine, polyethylene oxide, styrene-maleic anhydride copolymer, polyvinylamine, polyallylamine, oxazoline-containing water-soluble resins, water-soluble melamine resins, water-soluble urea resins, alkyd resins and sulfonamide.

[0058] A water-soluble crosslinking agent cited on Claim 2 or 7 covers a fine pattern forming material which consists of one or more of mixture among melamine derivatives, urea derivatives, benzoguanamine and glycoluril. The aforementioned melamine derivative covers a fine pattern forming material which consists of one or more of melamine and alkoxymethyl melamines or a mixture of them. Urea derivative refers to a fine pattern forming material which consists of fine pattern urea, alkoxymethylene urea, N-alkoxymethylene urea, ethylene urea, and ethylene urea carboxylates, or a mixture of them.

[0059] Water-soluble resin cited on Claim 3 or 8 covers any one of polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol and a mixture of polyvinyl alcohol and polyvinyl acetal and water-soluble crosslinking agent covers any one of a melamine derivative, a urea derivative or a mixture of a melamine derivative and a urea

derivative.

[0060] A semiconductor device manufactured by the process of the invention as described in Claims or by inventions comprises the process cited on the above-mentioned clauses .

[0061]

[Advantages of the Invention] As described above in detail, in the process of fining separated and hole patterns of resists, the present invention makes it possible to provide materials to form fine separated resist patterns that exceeds the wavelength limit, and a forming method of the fine separated patterns by using the materials. The present invention additionally provides materials to form stable fine separated resist patterns in the process of forming a cross-linked film or materials to form stable fine separated resist patterns .

Accordingly, this attributes to shortening the hole diameter of the resist patterns as well as the separated space between any adjacent resist patterns. By using such fine separated resist patterns as a mask, fine separated spaces or holes can be formed on the semiconductor base. Such a method contributes to manufacturing a semiconductor device having fine separated spaces or holes.

[Brief Description of the Figures]

[FIG. 1] FIG. 1 illustrates mask patterns to explain the resist pattern forming method according to Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 2] FIG. 2 illustrates the process flow to explain the resist pattern forming method according to Embodiment 1 of the present invention.



[FIG. 3] FIG. 3 describes examples of the water-soluble resin composition to be used in the resist pattern forming method of Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 4] FIG. 4 describes examples of the water-soluble crosslinking agent to be used in the resist pattern forming method of Embodiment 1 in the present invention.

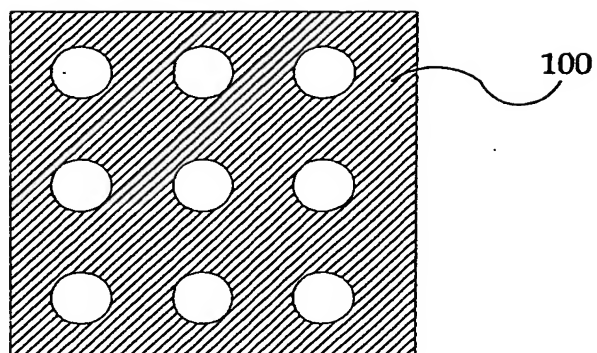
[FIG. 5] FIG. 5 describes examples of the acid generating compound to be used in the resist pattern forming method of Embodiment 2 of the present invention.

[Legends]

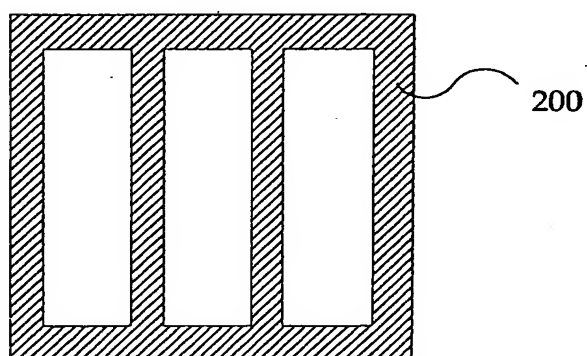
1: First resist    1a: First resist pattern    2: Second layer    2a: Second resist pattern    3: Semiconductor substrate (semiconductor base)    4: Cross-linked layer

Fig. 1

(a)



(b)



(c)

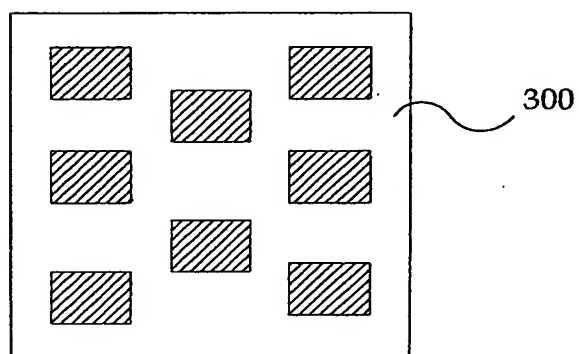
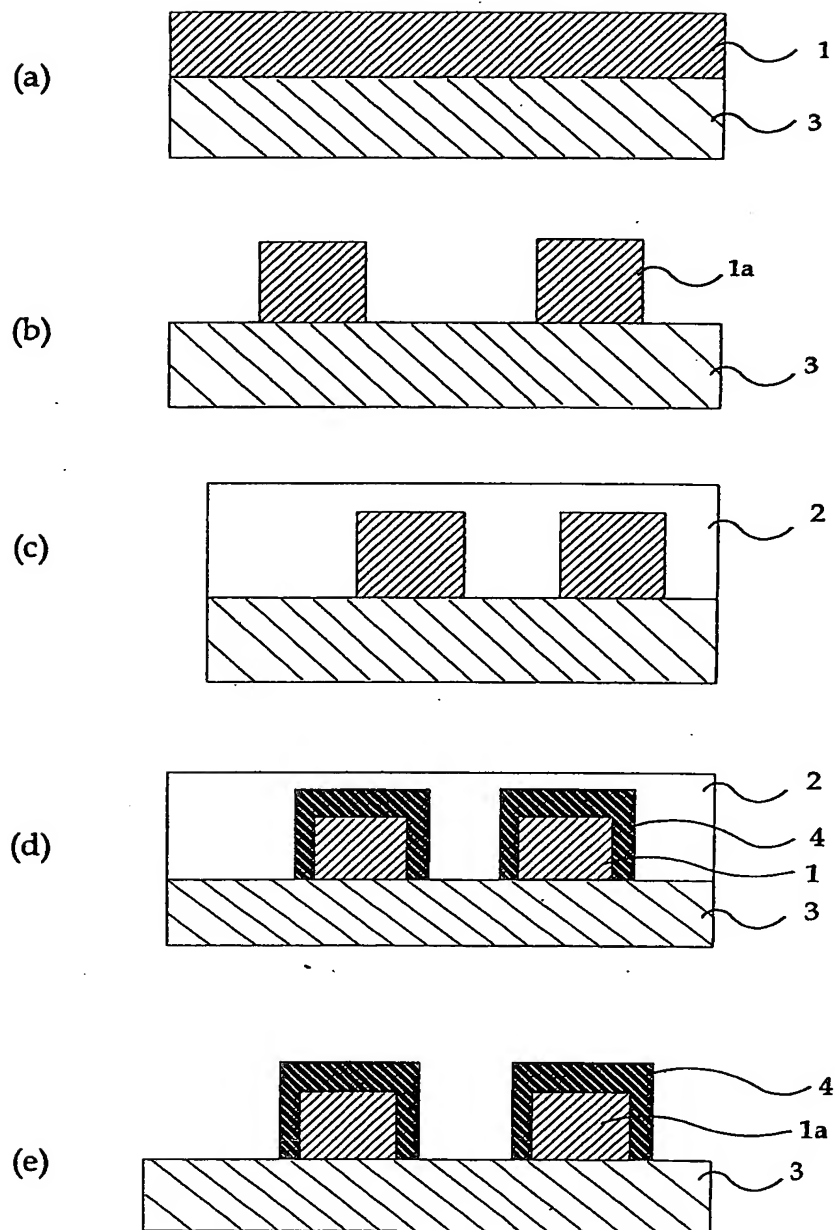
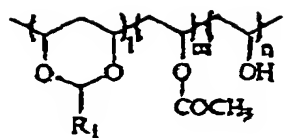


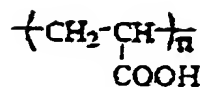
Fig. 2



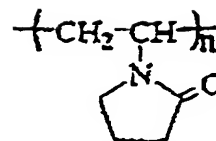
[FIG. 3]



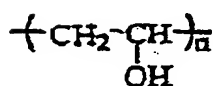
$R_1 = H_2CH_3$   
Polyvinyl acetal



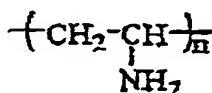
Polyacrylic acid



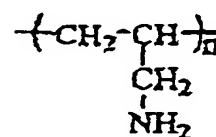
Polyvinylpyrrolidone



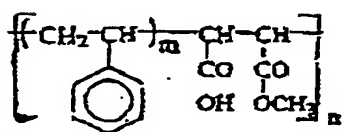
Polyvinyl alcohol



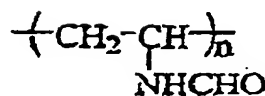
Polyvinylamine



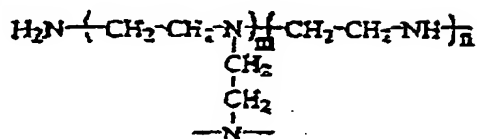
Polyallylamine



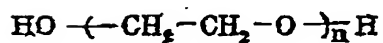
Styrene-maleic acid copolymer



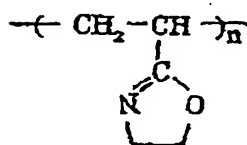
Poly(N-vinylformamide)



Polyethyleneimine

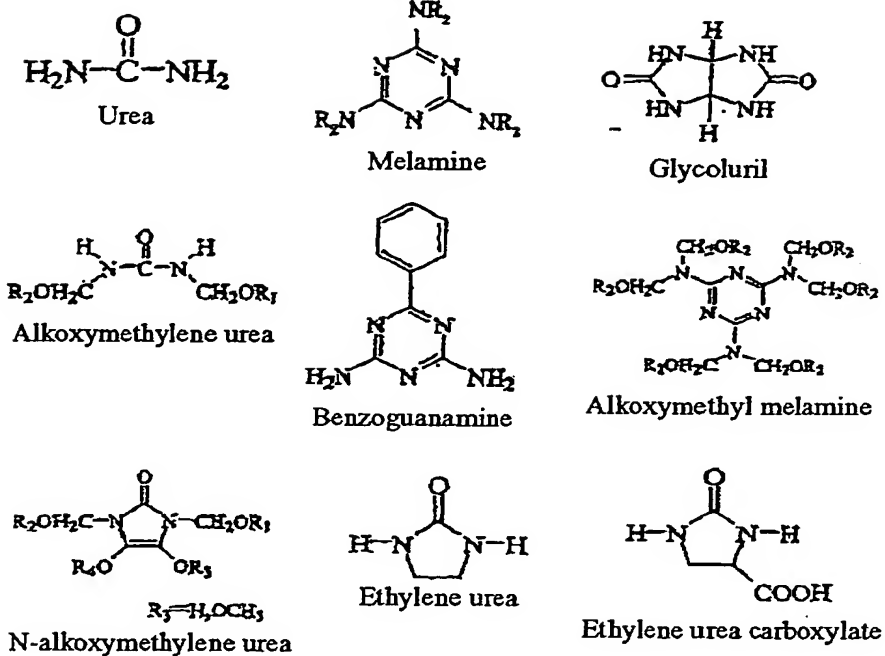


Polyethylene oxide

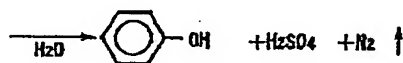
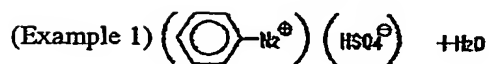


Oxazoline-containing water soluble resin

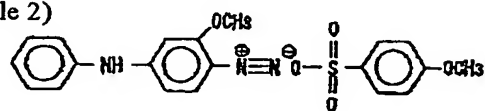
FIG. 4



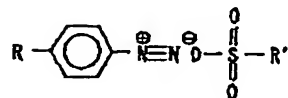
[FIG. 5]



(Example 2)



(Formula)



Inventor: Takeo ISHIBASHI, c/o Electric Corporation, 2-3, Marunouchi

2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo

File forming term (reference)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-228616

(P2001-228616A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/095		G 0 3 F 7/095	2 H 0 2 5
	7/038 6 0 1	7/038 6 0 1	2 H 0 9 6
	7/26 5 1 1	7/26 5 1 1	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-38866(P2000-38866)

(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(72) 発明者 田中 幹宏

兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 100082175

弁理士 高田 守 (外3名)

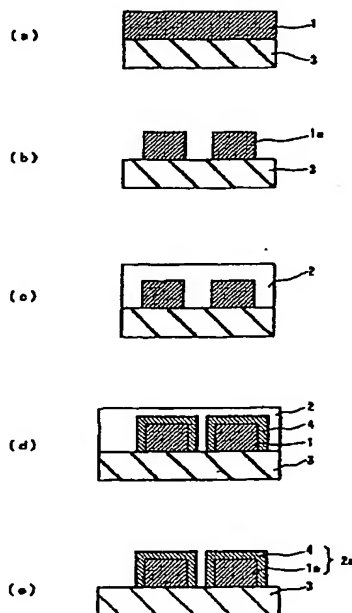
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成材料及びこれを用いた半導体装置の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 露光によるレジストパターンの形成においては、波長による微細化の限界があり、これを越える必要がある。

【解決手段】 酸を供給しうる下地レジストパターンの上を、酸の供給を受けて架橋する枠付け材料で覆う。この枠付け材料には、所定量の弱酸を添加するか、あるいは、熱分解で酸を生じる化合物を添加する。加熱により下地レジストパターン中から枠付け材料中に酸を移動させ、界面に生じた架橋層を下地レジストパターンの被覆層として形成し、レジストパターンを太らせる。これにより、レジストのホール径の縮小、分離幅の縮小をする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性樹脂の 1 種類、又は前記水溶性樹脂の 2 種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の 2 種類以上による共重合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 2】 水溶性架橋剤の 1 種類又は前記水溶性架橋剤の 2 種類以上の混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 3】 水溶性樹脂の 1 種類又は 2 種類以上と水溶性架橋剤の 1 種類または 2 種類以上との混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 4】 上記弱酸として、 $\text{pH}3$  以上の弱酸を適量用いたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の微細パターン形成材料。

【請求項 5】 上記弱酸として、酢酸などアルキルカルボン酸系、安息香酸など芳香族カルボン酸系の酸を用いたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の微細パターン形成材料。物の発明。

【請求項 6】 水溶性樹脂の 1 種類、又は前記水溶性樹脂の 2 種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の 2 種類以上による共重合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 7】 水溶性架橋剤の 1 種類又は前記水溶性架橋剤の 2 種類以上の混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 8】 水溶性樹脂の 1 種類又は 2 種類以上と水溶性架橋剤の 1 種類または 2 種類以上との混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 9】 上記熱分解で酸を生じる化合物として、酸を発生させる対アニオンを含むジアゾニウム塩を用いたことを特徴とする請求項 6～8 のいずれかに記載の微細パターン形成材料。

【請求項 10】 上記対アニオンとして、アルキルスルホン酸系、芳香族スルホン酸系のアニオンを用いたことを特徴とする請求項 9 に記載の微細パターン形成材料。

【請求項 11】 主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、所定量の弱酸を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 12】 主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とする微細パターン形成材料。

【請求項 13】 前記水溶性高分子として、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドを単独又は 2 種以上を混合したものを用いる請求項 11 または 12 に記載の微細パターン形成材料。

【請求項 14】 前記架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体を骨格とするアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤を単独または混合したものを用いる請求



項 1 1 または 1 2 に記載の微細パターン形成材料。

【請求項 1.5】 第一のレジストにより半導体基材上に酸を供給し得る第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンの上に請求項 1～14 のいずれかに記載の微細パターン形成材料により第二の層を形成する工程と、前記第一のレジストパターンからの酸の供給により前記第二の層の前記第一のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成す処理工程と、前記第二の層の非架橋部分を剥離して第二のレジストパターンを形成する工程と、この第二のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際にパターンの分離サイズ又はホール開口サイズを縮小する微細分離レジストパターン用の材料と、それを用いた微細分離レジストパターンの形成方法、さらにはこの微細分離レジストパターンを用いた半導体装置の製造方法、ならびにこの製造方法によって製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、製造プロセスに要求される配線及び分離幅は、非常に微細化されている。一般的に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術によりレジストパターンを形成し、その後、形成したレジストパターンをマスクとして、下地の各種薄膜をエッチングする方法により行われている。そのため、微細パターンの形成においては、フォトリソグラフィ技術が非常に重要となる。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に対しては露光波長の制約から、微細化には限界が生じている。さらに、従来のリソグラフィプロセスでは、レジストの耐エッチング性を制御することが困難であり、耐エッチング性の制御により、エッチング後のパターン側壁表面を粗面化するなど、表面形状を制御することは不可能であった。

【0003】以上のように、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術において、半導体に用いられる微細パターン形成は、レジスト塗布、露光、現像によって作成されるレジストパターンをそのままエッチングしていた。この方法で作成されるパターンサイズは、主にレジスト性能、露光波長、露光照明条件にて決定されるものであり、そこからさらに枠づけを行い微細パターンを得るという手法はなかった。そのため、最初のレジストパターン作成の限界が、半導体基板上で得られる微細パターン作製の限界でもあった。

【0004】本願発明者らは、上述のような従来の課題を解決するため、先行する発明において、日本特許公開

公報、平 10-73927 号公報に開示したような技術を開発した。この技術では、先ず従来の方法で作成した最初のレジストパターンに別の調整されたレジストを塗布し、架橋、現像させて架橋膜を得る。この架橋膜が最初のレジストパターン界面につくために、パターン分離幅、ホール開口径の縮小が成される。これによって、最初のレジストパターン作成の限界を超えた微細パターン作成が可能となった。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先行発明で開示した技術において、プロセスを行うクリーンルーム空气中に存在する酸成分が高濃度になると、開口不良などのパターン欠陥が生じる可能性があることが確認された。本願発明は、このような課題に対して、先行発明の技術をさらに改良しようとするもので、その目的は、プロセスを行うクリーンルーム空气中に存在する酸成分に影響されることなく、開口不良などのパターン欠陥の発生を防止し、また、架橋膜の厚さ（枠付け量）の局所的増加による開口寸法異常などを生じることのない

20 微細パターン形成用の材料と方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項 1 にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の 1 種類、又は前記水溶性樹脂の 2 種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の 2 種類以上による共重合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

30 【0007】請求項 2 にかかる微細パターン形成材料は、水溶性架橋剤の 1 種類又は前記水溶性架橋剤の 2 種類以上の混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

40 【0008】請求項 3 にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の 1 種類又は 2 種類以上と水溶性架橋剤の 1 種類または 2 種類以上との混合物を主成分とし、所定量の弱酸を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに

接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0009】請求項4にかかる微細パターン形成材料は、請求項1～3のいずれかに記載のものにおいて、上記弱酸として、pH3以上の弱酸を適量用いたことを特徴とするものである。

【0010】請求項5にかかる微細パターン形成材料は、請求項1～4のいずれかに記載のものにおいて、上記弱酸として、酢酸などアルキルカルボン酸系、安息香酸など芳香族カルボン酸系の酸を用いたことを特徴とするものである。

【0011】請求項6にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の1種類、又は前記水溶性樹脂の2種類以上の混合物、あるいは前記水溶性樹脂の2種類以上による共重合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0012】請求項7にかかる微細パターン形成材料は、水溶性架橋剤の1種類又は前記水溶性架橋剤の2種類以上の混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0013】請求項8にかかる微細パターン形成材料は、水溶性樹脂の1種類又は2種類以上と水溶性架橋剤の1種類または2種類以上との混合物を主成分とし、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解し、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され前記第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成し、非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去されることを特徴とするものである。

【0014】請求項9にかかる微細パターン形成材料は、請求項6～8のいずれかに記載のものにおいて、上記熱分解で酸を生じる化合物として、酸を発生させる対アニオンを含むジアゾニウム塩を用いたことを特徴とするものである。

【0015】請求項10にかかる微細パターン形成材料は、請求項9に記載のものにおいて、上記対アニオンとして、アルキルスルホン酸系、芳香族スルホン酸系のアニオンを用いたことを特徴とするものである。

【0016】請求項11にかかる微細パターン形成材料は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、所定量の弱酸を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とするものである。

【0017】請求項12にかかる微細パターン形成材料は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成することを特徴とするものである。

【0018】請求項13にかかる微細パターン形成材料は、請求項11または12に記載のものにおいて、前記水溶性高分子として、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドを単独又は2種以上を混合したものを用いるものである。

【0019】請求項14にかかる微細パターン形成材料は、請求項11または12に記載のものにおいて、前記架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体を骨格とするアルコキシルメチレンアミノ基を有する架橋剤を単独または混合したものを用いるものである。

【0020】請求項15にかかる半導体装置の製造方法は、第一のレジストにより半導体基材上に酸を供給し得る第一のレジストパターンを形成する工程と、前記第一のレジストパターンの上に請求項1～15のいずれかに記載の微細パターン形成材料により第2の層を形成する工程と、前記第一のレジストパターンからの酸の供給により前記第2の層の前記第一のレジストパターンに接する部分に架橋膜を形成する処理工程と、前記第2の層の非架橋部分を剥離して第二のレジストパターンを形成する工程と、この第二のレジストパターンをマスクとして前記半導体基材をエッチングする工程とを含むことを特徴とするものである。

【0021】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、この発明で対象とする微細分離されたレジストパターンを形成するためのマスクパターンの例を示す図で、図1(a)は微細ホールのマスクパターン100、図1(b)は微細スペースのマスクパターン200、図1(c)は、孤立の残しのパターン300を示す。図2は、この発明の実施の形態1の微細分離レジストパターン形成方法を説明

するためのプロセスフロー図である。

【0022】 先ず、図1及び図2を参照しながら、この実施の形態の微細分離レジストパターン形成方法、ならびにこれを用いた半導体装置の製造方法を説明する。まず、図2(a)で示すように、半導体基板(半導体ウェハ)3に、酸を供給しうる第一のレジスト1を塗布する(例えば、厚さ0.7~1.0 $\mu$ m程度)。この第一のレジスト1の材料、およびその酸を供給する機構にはさまざまなものを使用することができる。その詳細については後述する。この第一のレジスト1は、半導体基板3上にスピンコートなどにより塗布し、次に、プリベーク(70~110℃で1分程度の熱処理)を施して第一のレジスト1中の溶剤を蒸発させる。

【0023】 次に、第一のレジストパターン(下地レジストパターン)を形成するために、g線、i線、または、Deep-UV、KrFエキシマ、ArFエキシマ、EB(電子線)、X-rayなど、適用した第一のレジスト1の感度波長に対応した光源を用い、図1に示すようなパターンを含むマスクを用い投影露光する。

【0024】 第一のレジスト1の露光を行った後、必要に応じて、PEB(露光後加熱)を行い(例えば、PEB温度:50~130℃)、レジスト1の解像度を向上させる。次に、TMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)などの約0.05~3.0wt%のアルカリ水溶液を用いて現像する。図2(b)は、こうして形成された第一のレジストパターン1a(下地レジストパターン)を示す。

【0025】 現像処理を行った後、必要に応じて、ポストデベロッピングベークを行う場合もある(例えば、ベーク温度は60~120℃、60秒程度)。この熱処理は、後のミキシング反応に影響する為、用いる第一のレジスト、あるいは第二のレジスト材料に併せて、適切な温度に設定することが望ましい。以上は、酸を供給しうる第一のレジスト1を用いるという点を別にすれば、プロセスとしては、一般的なレジストプロセスによるレジストパターンの形成と同様である。

【0026】 次に、図2(c)に示すように、半導体基板3上に、酸の存在により架橋する架橋性の材料を主成分とし、図1のレジスト1を溶解しない溶剤に溶解された微細パターン形成材料により第二の層2を塗布する。この第二の層2の材料(微細パターン形成材料)については後に詳細に説明する。第二の層2の塗布方法は、第一のレジストパターン1a上に均一に塗布可能であれば、特に限定されるものではなく、スプレーによる塗布、回転塗布、あるいは第二の層の材料溶液中に浸漬(ディッピング)することにより塗布することも可能である。次に、第二の層2の塗布後、必要に応じてこれをプリベークする(例えば、85℃、60秒程度)。

【0027】 次に、図2(d)に示すように、半導体基板1に形成された第一のレジストパターン1aと、この

上に形成された第二の層2とを加熱処理(ミキシングベーク、以下必要に応じMBと略記する。加熱温度は、例えば85℃~150℃)し、第一のレジストパターン1aから酸の拡散を促進させ、第二の層2中へ供給し、第二の層2と第一のレジストパターン1aとの界面において、架橋反応を発生させる。この場合のミキシングベーク温度/時間は、例えば85℃~150℃/60~120secであり、用いるレジスト材料の種類、必要とする反応層の厚みにより、最適な条件に設定すれば良い。このミキシングベークにより、架橋反応を起こした架橋層4が、第一のレジストパターン1aを被覆するように第二の層2の中に形成される。

【0028】 次に、図2(e)に示すように、水、あるいはTMAH等のアルカリ水溶液の現像液を用いて、架橋していない第二の層2を現像剥離し、第二のレジストパターン2aを形成する。以上の処理により、ホールパターンのホール内径、またはラインパターンの分離幅を縮小し、あるいは、孤立残しパターンの面積を拡大したレジストパターンを得ることが可能となる。

【0029】 次に、第一のレジスト1の材料とその酸の供給の仕方について説明する。第一の例としては、第一のレジスト中に、プロセス中で残存している微量の酸を用いることができる場合で、特に酸の添加、あるいは酸発生材料の添加をせず、残存する酸を加熱などの手段により移動させる場合がある。

【0030】 第二の例としては、第一のレジストの材料として、内部に若干の酸性物質を含有させる場合がある。この場合、露光などによって酸を発生させる必要が無く、レジスト材料自体に酸を含むように調整されており、熱処理によりその酸を拡散させて架橋させる。この場合の酸としては、例えばカルボン酸系の低分子酸等が好適であるが、レジスト溶液に混合することが可能であれば特に限定はされない。

【0031】 第三の例としては、適当な加熱処理により内部に酸を発生する機構をもつようにさせることもある。この場合、露光などによる酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できる。

【0032】 第四の例としては、加熱処理に代わって、露光により酸を発生させる場合がある。たとえば、化学増幅型レジストでは、光や電子線、X線などによる酸触媒の生成反応が起り、生成した酸の触媒により引き起こされる増幅反応を利用する。この場合、第二のレジスト2の塗布後に露光し、第一のレジストのパターン中に酸を発生させることができる。また、露光による方法によれば、適当な露光マスクを用いることにより、第一のレジストパターンを選択的に露光して、露光部分と未露光部分を区別し、架橋する領域と架橋しない領域とを形成することができる。また、この選択的露光は電子線を照射して行うこともできる。

【0033】 第五の例としては、第一のレジストパター

ンを形成した後、その表面を酸性液体又は酸性ガスにより表面処理を施しておき、後の工程での熱処理により酸を拡散させて架橋するようにすることもできる。

【0034】なお、第一のレジスト1の材料は、酸を供給しうるものであれば、ポジ型、ネガ型レジストのどちらでもよい。例えば、具体例としては、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド系感光剤の混合物から構成されるポジ型レジストなどが挙げられる。さらに、酸を発生する機構を用いた化学増幅型レジストの適用も可能である。

【0035】次に、第二の層2に用いられる材料（微細パターン形成材料）について説明する。第二の層2の材料としては、主成分として、架橋性の水溶性樹脂の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物を用いることができる。また、水溶性架橋剤の単独、あるいはそれらの2種類以上の混合物が用いられる。さらに、これら水溶性樹脂と水溶性架橋剤との混合物が用いられる。そして、本発明では、これらの主成分としての材料に、適量の弱酸を加える。適量の弱酸を加える目的は、プロセス実施中に周囲の雰囲気、すなわちクリーンルームの空気中に含まれる酸により第二の層の材料が悪影響を受け、パターン欠陥、枠づけ異常（架橋膜の形成膜厚の異常）などが発生する可能性があるのを防止するためである。すなわち、環境耐性を向上させるためである。弱酸添加の作用は次のように考えられる。一般に酸性よりのpHを持つ膜には、空気中からの新たな酸は吸着しにくくなる。これは予め酸が存在するがために、空気中の漂う酸濃度よりも、膜側の方が濃度平衡に近づき、新たな酸が融けにくい状態となるためである。

【0036】第二の層2の材料に添加する酸は、pH3以上の弱酸とするのがよく、これを適量用いる。できる限りの弱酸が望ましい。その濃度は第二の層2の材料自体が常温では架橋しないような濃度とするのがよい。例えば、第二の層2の材料全体に対して500ppm程度の濃度にする。これにより、第二の層2の材料の保存安定性を確保することができる。第二の層2の材料に添加する酸の具体例としては、好適なとして、酢酸などアルキルカルボン酸系、安息香酸など芳香族カルボン酸系のいずれか、もしくは、両方を用いる。

【0037】上記のような第二の層2の材料（微細パターン形成材料）は、水（例えば純水）または水（例えば純水）と水溶性有機溶媒との混合溶媒を溶媒として溶解するものである。そして、酸を供給する第一のレジストパターンの上に形成され、第一のレジストパターンからの酸により前記第一のレジストパターンに接する部分で架橋反応を生じることにより架橋膜を形成する。また、その非架橋部分は水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を現像液として除去される。なお、第二の層2の材料の主成分として、上記した混合物を用いる場合には、それらの材料組成は、適用する第一のレジスト材料、あ

るいは設定した反応条件などにより、最適な組成を設定すれば良く特に限定されるものではない。

【0038】第二の層2の材料に用いられる水溶性樹脂組成物の具体例としては、図3に示すような、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン樹脂、ポリアリルアミン、オキサソリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂、などが有効に適用可能であり、また、酸性成分存在下で架橋反応を生じる組成物、あるいは、架橋反応を生じない場合には、水溶性の架橋剤と混合が可能な組成物であれば、特に限定されない。また、これらを単独で用いても、混合物として用いても有効である。

【0039】これらの水溶性樹脂は、1種類、あるいは2種類以上の混合物として用いてもよく、下地の第一のレジスト1との反応量、反応条件などにより、適宜調整することが可能である。また、これらの水溶性樹脂は、水への溶解性を向上させる目的で、塩酸塩などの塩にして用いても良い。

【0040】次に、第二の層2の材料に用いることができる水溶性架橋剤としては、具体的には、図4に示すような尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸などの尿素系架橋剤、メラミン、アルコキシメチレンメラミン、などのメラミン系架橋剤、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等のアミノ系架橋剤などが適用可能である。しかし、アミノ系架橋剤に特に限定されるものではなく、酸によって架橋を生じる水溶性の架橋剤であれば特に限定されるものではない。

【0041】さらに第二の層2の材料として用いられる具体的な水溶性レジスト材料としては、上述したような水溶性樹脂の単独あるいは混合物に、同じく上述したような水溶性架橋剤の単独又は混合物を、相互に混合して用いることも有効である。例えば、具体的には、第二の層2の材料として、水溶性樹脂組成物としてはポリビニルアセタール樹脂を用い、水溶性架橋剤としてはメトキシメチロールメラミン、あるいはエチレン尿素などを混合して用いることなどが挙げられる。この場合、水溶性が高いため、混合溶液の保存安定性が優れている。なお、第二の層2に適用される材料は、水溶性あるいは、第一のレジストパターンを溶解しない水溶性溶媒に可溶であり、かつ、酸成分の存在下で、架橋反応を生じる材料であれば特に限定されるものではない。

【0042】なお、第一のレジストパターン1aへの再露光による酸発生を行わず、加熱処理だけで、架橋反応を実現できることは先に説明したとおりであるが、この場合には、第二の層2の材料として、反応性の高い適当な材料を選択し、適当な加熱処理（例えば、85℃～1

50℃)を行うことが望ましい。この場合、例えば、具体的には、第二の層2の材料として、ポリビニルアセタール樹脂とエチレン尿素との混合物、ポリビニルアルコールとエチレン尿素との混合物、あるいは、これらを適当な割合で混合した水溶性材料組成物を用いることが有効である。

【0043】なお、上記に説明した微細パターン形成材料を別の観点から次のように説明できる。すなわち、微細パターン形成材料として好適なものの例は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性樹脂と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、所定量の弱酸を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成するものである。

【0044】また、微細パターン形成材料として好適なものの例は、主鎖にエチレン構造を有する水溶性高分子と、酸触媒下で架橋反応を起こすアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤との二成分を主成分として構成され、熱分解で酸を生じる化合物を添加してなり、純水又は純水と水溶性有機溶媒との混合溶媒に溶解し、酸を供給されたとき架橋膜を形成するものである。

【0045】そして、この場合、水溶性高分子として、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアミン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドを単独又は2種以上を混合したものを用いる。また、架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体を骨格とするアルコキシメチレンアミノ基を有する架橋剤を単独または混合したものを用いる。

【0046】なお、第二の層2の材料に、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコールなどの可塑剤を添加剤に加えてもよい。また、第二の層2の材料に関して、成膜性向上を目的として、界面活性剤、例えば、3M社製のフロラード、三洋化成社製のノニポールなどの水溶性の界面活性剤を添加剤として加えてもよい。

【0047】次に、第二の層2の材料（微細パターン形成材料）に用いられる溶媒について説明する。第二の層2の材料に用いる溶媒は、水（例えば純水）または水（例えば純水）と水溶性有機溶媒との混合溶媒が適する。第二の層2の材料に用いる溶媒には、第一のレジストのパターン1aを溶解させないこと、さらに水溶性材料を十分に溶解させることが必要であるが、これを満たす溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、第二の層2の材料の溶媒としては、水（好適な例として純水）、水とIPAなどのアルコール系溶媒の混合溶液、あるいは水とN-メチルピロリドンなどの水溶性有機溶媒の混合溶液を用いればよい。

【0048】水に混合する溶媒としては、水溶性であれ

ば、特に限定されるものではなく、例を挙げるとエタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、γ-ブチロラクトン、アセトン、などを用いることが可能であり、第二の層2に用いる材料の溶解性に合わせて、第一のレジストパターン1aを溶解しない範囲で混合すれば良い。

【0049】次に、実施の形態1における具体的な実施例について説明する。

実施例1. 上述したような第二の層2の材料（微細パターン形成材料）に200ppmの酢酸を添加した。この酸添加材料を用いて、クリーンルーム空気中の硫酸濃度が50ppbのときに上述の架橋膜の形成プロセスを実施した。これまでの酸無添加材料を用いたものでは、開口不良が2000個発生したが、酸添加材料を用いたものは、開口不良が全く発生しなかった。このようにして、空気中の酸濃度に対して強いリラックス材料を得ることができた。すなわち、第二の層2の材料自体への酸付着を抑制し、パターン欠陥、開口寸法異常を抑えることができる。

【0050】実施例2. 第二の層2の材料に200ppmの酢酸を添加した材料Aを用意した。これの比較対象として、第二の層2の材料に1000ppmの硫酸を添加した材料Bを用意した。材料Aは、90日経過した後も、その性能を維持することができたが、材料Bは液自体が白濁し樹脂の架橋が進んだことによる異常が発生し、実使用不可能な材料となった。このようにして、空気中の酸濃度に対して強いリラックス材料を得ることができた。また、適量の弱酸を添加することにより安定したレジスト材料を得ることが可能となった。すなわち、第二の層2の材料自体への酸付着を抑制し、パターン欠陥、開口寸法異常を抑えることができた。また、pH3以上の弱酸を用いることにより、酸をレジスト材料に添加しても、材料安定性が損なわれることを避けることができた。

【0051】実施の形態2. 以下に、この発明の実施の形態2について説明する。この実施の形態2は第二のレジストを形成する材料に関するものであり、架橋膜形成のフローは実施の形態1で説明したものと同様である。この実施の形態2では、第二の層2に用いる材料（微細パターン形成材料）の主成分は、実施の形態1で説明したものと同様である。そして、その主成分としての材料に、熱分解で酸を生じる化合物を添加する。すなわち、第二の層2の材料に添加する化合物を、熱分解で酸を発生させものとし、常温での保存安定性を確保する。このような化合物を適量添加する目的は、プロセス実施中に周囲の雰囲気、すなわちクリーンルームの空気中に含まれる酸により第二の層2の材料が悪影響を受け、パターン欠陥、枠づけ異常（架橋膜の形成膜厚の異常）などが発生する可能性があるのを防止するためである。すなわち、環境耐性を向上させるためである。



【0052】このような熱で酸を発生させる化合物としては、好適な例として、酸を発生させる対アニオンを含むジアゾニウム塩を用いる。図5は、ジアゾニウム塩の例を示す。また、このような熱で酸を発生させる化合物の対アニオンとして、好適な例として、アルキルスルホン酸系のアニオン、芳香族スルホン酸系のアニオンのいずれか、もしくは、両方を含むものを用いる。

【0053】このような化合物を添加すれば、第二の層2の材料自体への酸付着を抑制し、パターン欠陥、開口寸法異常を抑えることができる。また、酸を添加していても材料安定性が損なわれることを避けることができる。また、架橋膜形成のプロセスフローでの加熱までは酸を生じないために、常温保存時の悪影響を気にせず、添加する酸の種類、濃度に対する選択幅が広がる。

【0054】次に、実施の形態2における具体的な実施例について説明する。

実施例1. 実施の形態1で説明したような第二の層2の材料（微細パターン形成材料）に、この実施の形態による、熱で酸を発生させる化合物を添加した材料Aを用意する。これの比較対象として、第二の層2の材料へ酸そのものを添加した材料Bを用意する。材料Aは、90日経過した後でも、その性能を維持することができたが、材料Bは液自体が白濁し樹脂の架橋が進んだことによる異常が発生し、実使用不可能な材料となった。このようにして、第二の層2の材料として、空気中の酸濃度に対して強い材料を得ることが可能になった。また、加熱により酸を発生する化合物を添加していても安定した材料を得ることが可能となった。

【0055】以上、半導体基板3に上に微細分離レジストパターンを形成する形成方法について詳細に説明したが、本発明の微細分離レジストパターンは、半導体基板3の上に限られず、半導体装置の製造プロセスに応じて、シリコン酸化膜などの絶縁層の上に形成する場合もあり、またポリシリコン膜などの導電層の上に形成することもある。このように、本発明の微細分離レジストパターンの形成は、下地膜に制約されるものではなく、レジストパターンを形成できる基材上であれば、どの場合においても適用可能であり、必要に応じた基材の上に形成されるものである。これらを総称して、半導体基材と称することとする。

【0056】また、本発明においては、上述のように形成した微細分離レジストパターンをマスクとして、下地の半導体基板あるいは各種薄膜などの半導体基材をエッチングし、半導体基材に微細スペース、あるいは微細ホールなどを形成して、半導体装置を製造するものである。

【0057】なお、本発明は、特許請求の範囲に記載した発明のほかに、次のような発明も含むものである。請求項1または6に記載の水溶性樹脂として、ポリアクリル酸、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、

ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドのうちの1種類、又はこれらの2種類以上の混合物、或いはこれらの塩を主成分とする微細パターン形成材料。

【0058】請求項2または7に記載の水溶性架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのうちの1種類又はこれらの2種類以上の混合物を主成分とすることを特徴とする微細パターン形成材料。また、前記メラミン誘導体として、メラミン、アルコキシメチレンメラミンのうちの1種類又はこれらの混合物を主成分とする微細パターン形成材料。また、前記尿素誘導体として、尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸の1種類又はこれらの2種類以上の混合物を主成分とする微細パターン形成材料。

【0059】請求項3または8に記載の水溶性樹脂として、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールとポリビニルアセタールとの混合物のいずれかを用い、水溶性架橋剤として、メラミン誘導体、尿素誘導体、又はメラミン誘導体と尿素誘導体との混合物のいずれかを用いる微細パターン形成材料。

【0060】請求項に記載された製造方法の発明または上記各項に記載された製造方法の発明により製造したことを特徴とする半導体装置。

【0061】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、レジストの分離パターン、ホールパターンの微細化に於て、波長限界を越えるパターン形成を可能とする微細分離レジストパターン形成用材料と、それを用いた微細パターン形成方法が得られる。加えて、架橋膜形成のプロセスにおいて安定な微細分離レジストパターン形成用材料が得られる。あるいは、保存時の安定性のある微細分離レジストパターン形成用材料が得られる。これにより、ホール系レジストパターンのホール径を従来より縮小することができ、またスペース系レジストパターンの分離幅を従来より縮小することができる。また、このようにして形成した微細分離レジストパターンをマスクとして用いて、半導体基材上に微細分離されたスペースあるいはホール形成することができる。また、このような製造方法により、微細分離されたスペースあるいはホールを有する半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するためのマスクパターンの図。

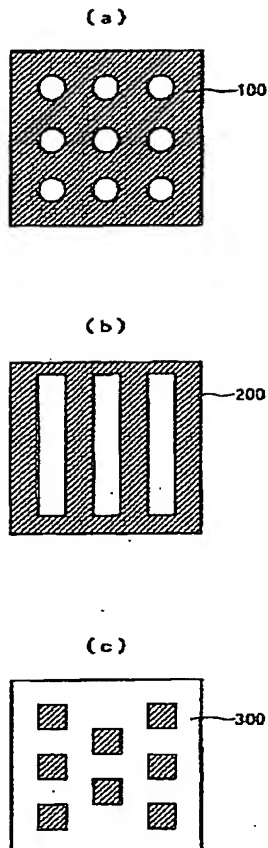
【図2】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法を説明するための工程フロー図。

【図3】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法で用いられる水溶性樹脂組成物の例を示す図。

【図4】 この発明の実施の形態1のレジストパターン形成方法で用いられる水溶性架橋剤の例を示す図。

【図5】 この発明の実施の形態2のレジストパターン

【図1】

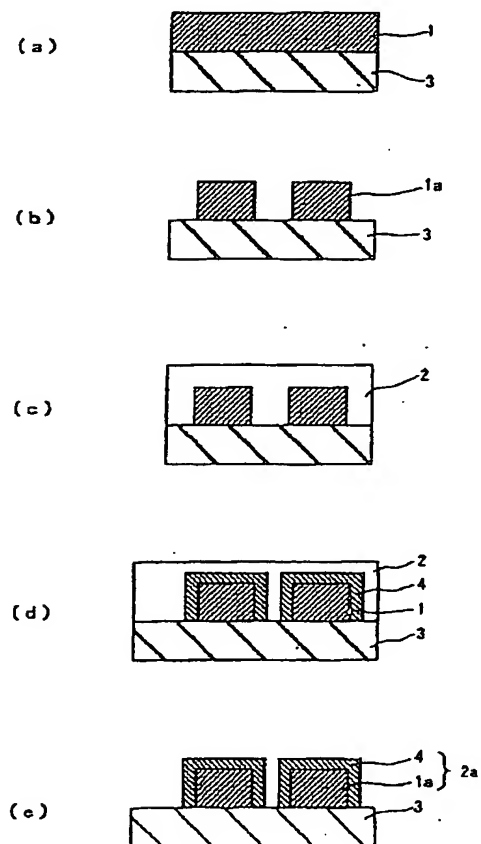


形成方法で用いられる酸発生化合物の例を示す図。

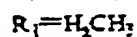
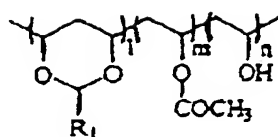
【符号の説明】

1 第一のレジスト、 1a 第一のレジストパターン、  
2 第二の層、 2a 第二のレジストパターン、  
3 半導体基板（半導体基材）、 4 架橋層。

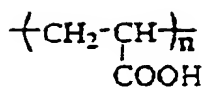
【図2】



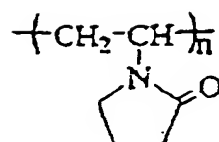
【図3】



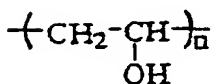
ポリビニルアセタール



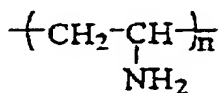
ポリアクリル酸



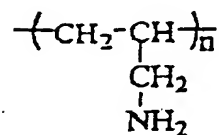
ポリビニルピロリドン



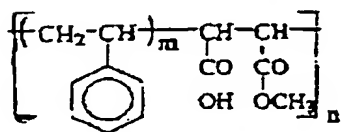
ポリビニルアルコール



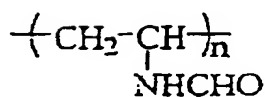
ポリビニルアミン



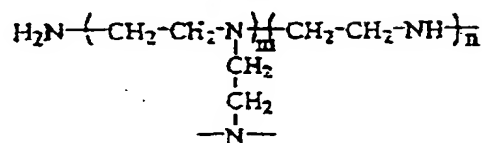
ポリアリルアミン



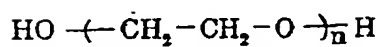
スチレンマレイン酸共重合物



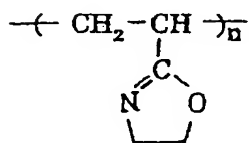
ポリN-ビニルホルムアミド



ポリエチレンイミン



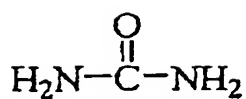
ポリエチレンオキシド



オキサゾリン含有水溶性樹脂



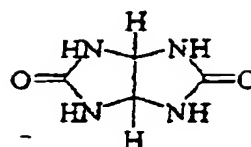
【図4】



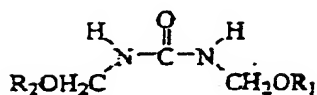
尿素



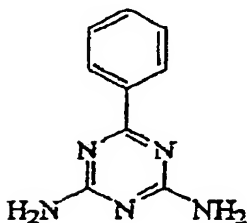
メラミン



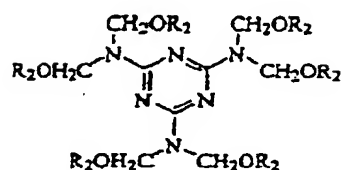
グリコールルウリル



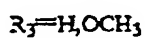
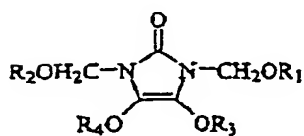
アルコキシメチレン尿素



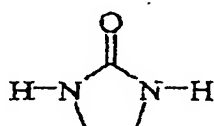
ベンゾグアナミン



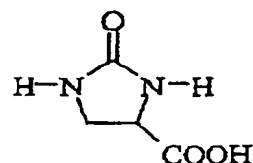
アルコキシメチルメラミン



N-アルコキシメチレン尿素

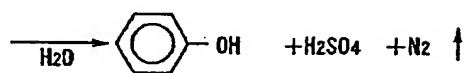
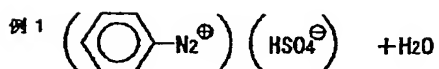


エチレン尿素

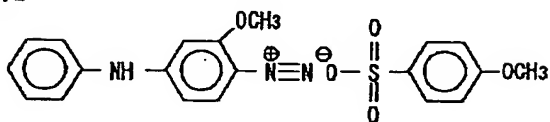


エチレン尿素カルボン酸

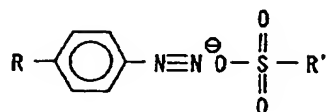
【図5】



例2



(一般式)



フロントページの続き

(72) 発明者 石橋 健夫  
東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三  
菱電機株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AD01 AD03 BE00  
BE01 BE07 CB06 CB07 CB43  
CC17 CC20 DA03 DA40 FA33  
2H096 AA25 BA01 BA09 BA10 HA01  
HA05 JA04